Studien über Acridinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard- Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eduard Dralle

aus Altona

1938

Rotaprintdruck Dr. Bruno Berger Freiburg / Breisgau Lessingstraße 11

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549610_0105

Studien über Acridinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard- Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eduard Dralle

aus Altona

1938

Rotaprintdruck Dr. Bruno Berger Freiburg / Breisgau Lessingstraße 11

Dekan: Professor Dr. Hennig

Referenten: Professor Dr. A. Kliegl

Professor Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1938

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. A. K l i e g l,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, danke ich herzlichst für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung vorliegender Untersuchungen zuteil werden ließ.

Inhaltsverzeichnis.

Seite:

Einleitung 1

Theoretischer Teil:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acridin-N-oxyd 4

Nebenprodukte der Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin 7

Beschreibung der Versuche:

2-Nitro-10-oxy-acridon 21

2-Amino-10-oxy-acridon 23

2-Amino-acridin 25

Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin 27

9,10-Dioxy-acridan, 10-Benzoyl - 9,10-dioxy-acridan und 9-Oxy-10-äthoxy-acridan 29

Überführung von 9-10-Dioxy-acridan und seiner Derivate in 4-Oxy-acridin 31

2'-Äthoxy-2-formyl-diphenylamin 36

In Benzol schwer lösliches Nebenprodukt der Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin 38

Oxydation von Acridin-N-oxyd mit Benzopersäure 44

Einleitung.

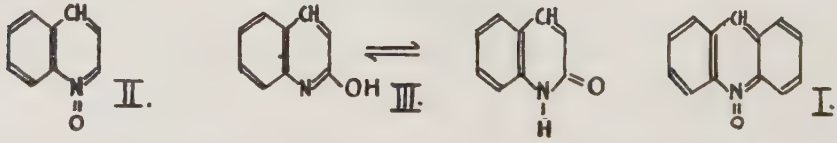
Die vorliegende Arbeit hat eine ganz andere Richtung genommen, als ursprünglich beabsichtigt war.

M. Freund[1] hatte beobachtet, daß bei der Darstellung von o-Nitro-diphenylmethan aus o-Nitro-benzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid unter gewissen Umständen als Nebenprodukt eine bei 169° schmelzende Base $C_{13}H_9ON$ entsteht. Diese Substanz ist später von Kliegl und Fehrle[2] durch Reduktion von N-Oxy-acridon mit Natrium-Amalgam erhalten worden. Über die Konstitution der Verbindung bestand lange Zeit Unklarheit, bis es endlich gelang, sie durch Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin darzustellen[3] und damit sicher zu stellen, daß hier Acridin-N-oxyd (I) vorliegt.

1) M 17, 395 (1896).
2) B 47, 1635 (1914).
3) A.Kliegl und A.Brösamle: B 69, 197 (1936).

Zu einer Zeit, da die Konstitution der Verbindung noch nicht klargestellt war, wurde beobachtet, daß sie bei der Behandlung, die man bei dem Benzoylierungsverfahren nach Schotten-Baumann anwendet, teils in Acridon übergeht, teils aber unter Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen eine Verbindung $C_{26}H_{16}ON_2$ liefert[4].

Nachdem nunmehr feststeht, daß die Ausgangssubstanz, die Base $C_{13}H_9ON$, Acridin-N-oxyd ist, sollte geprüft werden, ob und in welcher Weise auch andere N-Oxyde, besonders cyklische N-Oxyde, wie Chinolin-N-oxyd, Pyridin-N-Oxyd u.s.w. mit Benzoylchlorid und Natronlauge reagieren. Ich begann bei der Untersuchung mit Chinolin-N-oxyd (II). Kaum hatte ich aber festgestellt, daß sich Chinolin-N-oxyd unter der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge in Carbostyril (III) umlagert,



4) W. Beisswenger: Über "Acridol", Diss.Tübingen 1920, S.41. -
Th.Beck: Über "Die Konstitution des Acridols", Diss. Tübingen 1923, S.64.

da erschienen zwei Veröffentlichungen von H e n z e[5] über die B e n z o y l i e r u n g d e s C h i n a l d i n - und C h i n o l i n - o x y d e s, die mir zeigten, daß der Gegenstand meiner Arbeit auch von anderer Seite in Angriff genommen worden war. Um eine weitere Kollision zu vermeiden, brach ich meine Versuche ab und ging dazu über, mich mit zwei anderen, mit dem Acridin-N-oxyd in Zusammenhang stehenden Fragen zu beschäftigen, nämlich:

1) mit der Konstitutionsaufklärung der bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acridin-N-oxyd entstehenden Substanz.

2) mit der Untersuchung der Produkte, die bei der Oxydation von Acridin mit Benzopersäure neben Acridin-N-oxyd entstehen.

5) B 69, 534,1566 (1936).

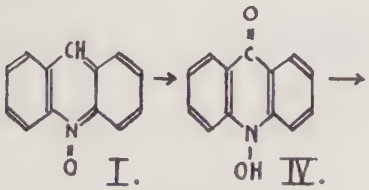
Theoretischer Teil.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acridin-N-oxyd.

Daß Acridin-N-oxyd in siedender Alkohollösung durch nitrose Gase verändert wird, ist zuerst von Drechsler[6] festgestellt worden. Drechsler erhielt dabei neben Acridon zwei in Alkalien mit roter Farbe lösliche Substanzen, von denen die eine als N-Oxy-acridon erkannt wurde[7]. Daß die Vermutung Drechslers, in der zweiten Substanz liege ein Additionsprodukt von Wasser an Nitrosophenylanthranilsäure vor, nicht zutreffend, ja, daß nicht einmal die von Drechsler ermittelte Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_4N_2$ richtig ist, hat bereits Beck[8] durch Alkylierung der Substanz in alkalischer

6) M 35, 537, 538, 556 (1914).
7) Drechsler: M 35, 556 (1914). - Th.Beck: Diss. S.34.
8) Th.Beck: Diss. S.32-36 und S.52-56.

Lösung mit Dimethyl- und Diäthylsulfat, sowie durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Analyse der entstandenen Produkte nachgewiesen. Die Untersuchung Becks über diesen Gegenstand macht wahrscheinlich, daß Acridin-N-oxyd durch salpetrige Säure zunächst zu N - O x y - acr i - d o n (IV) oxydiert und dieses dann nitriert wird.



I. IV.

Mononitro-N-oxy-acridon... $C_{13}H_8O_4N_2$

V.

Bei ausreichender Einwirkung von nitrosen Gasen auf die siedende alkoholische Lösung des Acridin-N-Oxydes, erhält man ein Produkt, das frei von N-Oxy-acridon ist und zwar in k r i - s t a l l i s i e r t e m Zustand.

Die von Drechsler angewandte Reinigungsmethode - Auflösen in Natronlauge und Fällen der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren - führt aber zu einer amorphen Form, deren Rekristallisation Schwierigkeiten macht und weder Drechsler noch Beck gelungen ist.

Ich fand im P y r i d i n ein geeignetes

Kristallisationsmittel, wobei sich jedoch p y r i d i n h a l t i g e Kristalle ergeben, die das Pyridin aber in der Trockenpistole (100°) leicht und vollständig abgeben. Es sei dahingestellt, ob die Pyridinverbindung ein leicht zerfallendes P y r i d i n s a l z darstellt, oder ob das Pyridin als K r i s t a l l p y r i d i n enthalten ist.

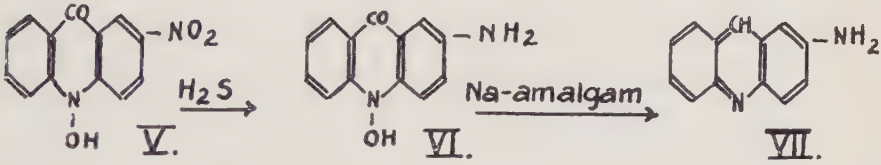
Die Analyse der vom Pyridin in der angegebenen Weise befreiten Substanz, bestätigte die von Beck vermutete Zusammensetzung $C_{13}H_8O_4N_2$ (V).

Für das Vorhandensein einer Nitrogruppe kann der Umstand gedeutet werden, daß S c h w e f e l w a s s e r s t o f f auf die alkalische Lösung der Verbindung reduzierend unter Bildung einer Substanz von a m p h o t e r e m C h a r a k t e r (VI) einwirkt, deren gut kristallisierendes Chlorhydrat nach dem Trocknen in der Trockenpistole (80°) bei der Analyse Werte ergab, die für die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ sprechen.

Durch Natrium-Amalgam erfolgt weitere Reduktion zu 2-Amino-acridin (VII), das sich auch unmittelbar durch Reduktion der ursprünglichen

Substanz (V) mit Natrium-Amalgam erhalten läßt.

Damit ist nicht nur der Beweis für die Richtigkeit der Beck'schen Deutung der Reaktion zwischen Acridin-N-oxyd und salpetriger Säure erbracht, sondern zugleich auch die Stellung der Nitrogruppe in dem Nitro-N-oxy-acridon erwiesen.

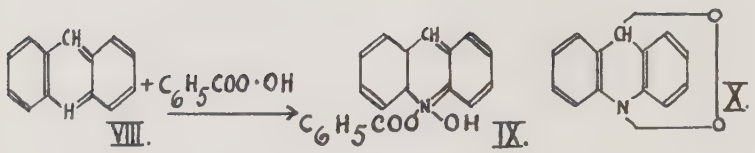


Nebenprodukte der Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin.

Die Oxydation des Acridins und ähnlicher cyklischer Basen durch Benzopersäure zu N-Oxyden verläuft wohl in der Weise, daß sich Benzopersäure an das dreiwertige Stickstoffatom anlagert und zwar derart, daß nicht das Perbenzoat der Ausgangsbase, sondern das Benzoat des N-Oxydes gebildet wird.

Im Falle des Acridins (VIII) ist das Benzoat des Acridin-N-oxydes (IX) bei einem Versu-

che von B r ö s a m l e[9] gefasst worden.



VIII. IX. X.

Neben Acridin-N-oxyd entstehen aber, wie bereits Brösamle[10] beobachtet hat, zwei Nebenprodukte, von denen das eine in Benzol sehr schwer löslich ist und sich deshalb aus der Reaktionslösung alsbald in "braunen, warzenförmigen Kristalldrusen" ausscheidet, das andere nach dem Ausschütteln des Acridin-N-oxydes mit Salzsäure in der Benzollösung verbleibt.

Die erstere Substanz soll nach L e h m s t e d t und K l e e[11] die Zusammensetzung $C_{13}H_9O_2N$ besitzen und A c r i d i n - 9, 1 0 - p e r o x y d (X) darstellen. Ich komme später darauf zurück. Das in Benzol leicht lösliche, farblose Nebenprodukt (Schmp: 128-29°) ist nach Brösamle[12] isomer mit dem

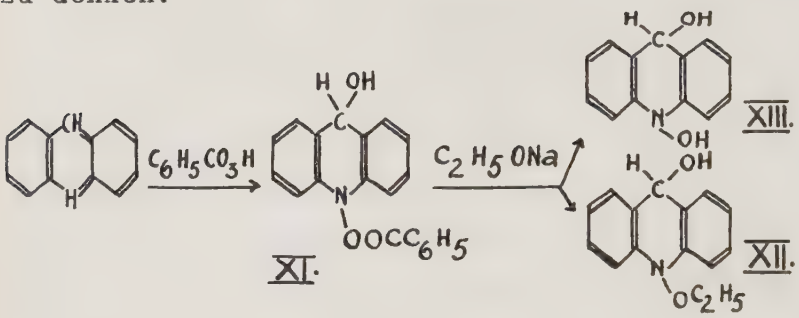
9) Über "Acridol" und N-Oxy-acridon u.s.w. Diss.Tübingen 1937 S.14.
10) Diss.S.11-15.- Vergl.auch: Kliegl und Brösamle B 69, 201, Anm.22 (1936).
11) B 69, 1514 (1936)
12) Diss. S.15.

Benzoat des Acridin-N-oxydes, besitzt aber nicht Salz-, sondern Estercharakter. Beim Verseifen mit alkoholischem Natron wird es in Benzoesäure und eine zweite gelbe, in Natronlauge mit roter Farbe lösliche Komponente $C_{13}H_{11}O_2N$ (XIII) vom Schmp: 131-32° gespalten. Es gelang mir durch Abänderung der Versuchsbedingungen, die Reaktion zwischen Acridin und Benzopersäure so zu leiten, daß die Bildung von Acridin-N-oxyd gegenüber der Entstehung des in Benzol löslichen esterartigen Produktes zurücktrat, und so die für die Untersuchung nötigen Materialmengen zu gewinnen. Bei der Wiederholung des Verseifungsversuches von Brösamle mit größeren Mengen, konnte festgestellt werden, daß neben der Verseifung auch ein Austausch der Benzoylgruppe gegen die Äthylgruppe stattfindet. Der erhaltene farblose Äthyläther (XII) schmilzt bei 142-43°.

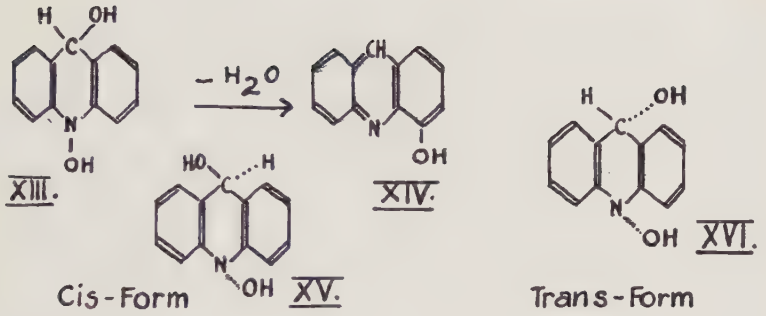
Bedenkt man, daß Acridin dazu neigt, in 9,10-Stellung Stoffe wie Blausäure oder Natriumbisulfit zu addieren[13], so liegt es nahe, auch

13) Lehmstedt und Hundertmark: B 63, 1237 (1930)

hier an eine Addition von Benzopersäure in 9,10-Stellung zu denken.



Der genannte Äthyläther (XII) ergibt beim Erhitzen mit Eisessig Dioxy-acridan, beim Erhitzen mit Salzsäure (10%ig) in glatter Reaktion 4-Oxy-acridin. Ebenso erhält man aus der Benzoylverbindung beim Erhitzen mit Eisessig Dioxy-acridan und mit Salzsäure 4-Oxy-acridin. Diese Ergebnisse waren die Veranlassung, auch das Dioxy-acridan (XIII) auf sein Verhalten gegen heiße Salzsäure zu prüfen, wobei dieses ebenfalls unter Wasserabspaltung in 4-Oxy-acridin (XIV) überging.



Die gegebene Formulierung befriedigt mich nicht vollständig. Es können Einwände dagegen erhoben werden, die zu widerlegen ich nicht in der Lage bin:

1. Von einer Verbindung der Konstitution XIII sollte man erwarten, daß sie leicht unter Wasserabspaltung in Acridon übergeht. Wie schon gesagt, ist eine Wasserabspaltung allerdings leicht zu erreichen. Diese führt aber nicht zu Acridon, sondern zu 4-Oxy-acridin. Man könnte daran denken, daß das Ausbleiben der Acridonbildung auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Wenn die drei Valenzen des Acridan-Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, so sind zwei stereoisomere Formen des Dioxy-acridans (XV und XVI) möglich, von denen nur die eine (XV) zur

Acridonbildung befähigt wäre.

Die Erklärung ist aber unbefriedigend; denn warum sollte bei der Addition von Benzopersäure an Acridin, lediglich die Trans-Form und nicht auch die Cis-Form entstehen ?

Ich habe versucht, mit Hilfe von anderen wasserabspaltenden Mitteln vom "Dioxy-acridan" zum Acridon zu gelangen, ohne dabei einen Erfolg zu erzielen. Durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° wird zwar das Dioxy-acridan angegriffen; das Ergebnis der Einwirkung ist aber eine schwefelhaltige Substanz stark sauren Charakters, die wohl eine Acridansulfosäure darstellt; bei der thermischen Zersetzung lieferte sie etwas 4-Oxy-acridin.

2. Die g e l b e F a r b e des Dioxy-acridans findet meines Erachtens durch die Formel keine genügende Erklärung.

3. Schwierigkeit macht ferner der s a u r e C h a r a k t e r des Dioxy-acridans und die F a r b v e r t i e f u n g bei der Salzbildung. Diese erinnert stark an das Verhalten des "N-Oxy-acridons". Es soll hier nicht auf die Meinungsverschiedenheiten über dessen Konstitu-

tion[14] näher eingegangen werden. Nur darauf muß hingewiesen werden, daß die Möglichkeit, eine Tautomerisierung bei der Salzbildung wie beim N-Oxy-acridon anzunehmen, hier beim Dioxy-acridan nicht gegeben ist.

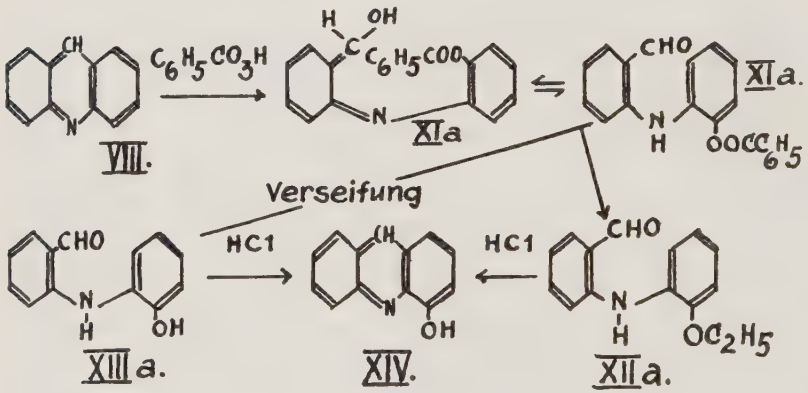
4. Die Umwandlung von Dioxy-acridan zu 4-Oxy-acridin setzt eine W a n d e r u n g d e r H y d r o x y l g r u p p e v o m S t i c k s t o f f a n e i n e n d e r b e i d e n B e n z o l k e r n e voraus. Eine derartige Wanderung ist an sich nichts Ungewöhnliches. Ich verweise auf die Umlagerung von Phenylhydroxylamin zu p-Amino-phenol. Auffällig aber ist, daß hier die Wanderung der Hydroxylgruppe n u r n a c h d e r o - S t e l l u n g erfolgt. Ich habe vergeblich versucht, die Reaktion durch Wahl anderer Versuchsbedingungen so zu leiten, daß 2-Oxy-acridin entsteht.

Das sind die Gründe, die mich veranlaßten, nach einer anderen Deutung zu suchen.

---

14) A. Kliegl und A.Brösamle: B 69, 200 (1936). - Tanasescu und Ramontianu: B 69, 1825 (1936) und Bl.(V) 3, 2009 (1936).
siehe auch die während des Druckes dieser Dissertation erschienene Arbeit von K.Lehmstedt u.F.Dostal B.71, 2432 1938.

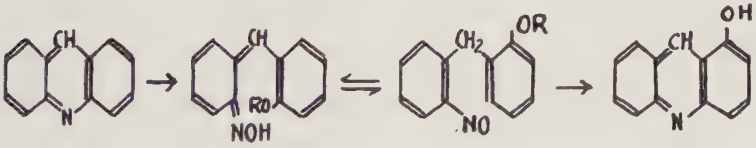
Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß eine Anlagerung der Benzopersäure unter Öffnung des Pyridinringes am 9-Kohlenstoffatom stattfindet in der Weise, wie es die nachstehende Formulierung zeigt:



Dann wäre an Stelle der Dioxy-acridan-Formel die Formel des isomeren 2 - Oxy - 2' - formyldiphenylamins (XIIIa), für die Benzoylverbindung die Formel XIa, für den Äthyläther die Formel XIIa in Betracht zu ziehen. Keine meiner Verbindungen ließ sich aber mit Phenylhydrazin in Reaktion bringen. Um ganz sicher zu gehen, habe ich den o', o-Phenetidid-benzaldehyd (XIIa)

aus o-Aminobenzaldehyd und o-Bromphenetol dargestellt. Er schmilzt bei 34-35° und liefert mit Phenylhydrazin glatt ein bei 172-73° schmelzendes Hydrazon. Eine Identität mit meinem Äthyläther ist demnach ausgeschlossen.

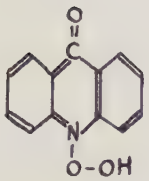
Eine Öffnung des Pyridinringes am Stickstoffatom, unter Addition von Benzopersäure müßte zum 2' - Oxy - 2 - nitroso - diphenylmethan führen, das allenfalls beim Ringschluß 1 - Oxy -, aber nicht 4 - Oxy - acridin liefern könnte.



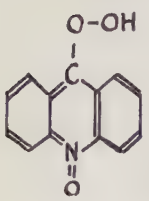
Die letzte Möglichkeit, eine Addition der Benzopersäure an einen der beiden Benzolkerne des Acridinringes, ist ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen. So muß ich denn die am Anfang gegebene Erklärung: Bildung von Acridanderivaten trotz aller Bedenken zur Zeit noch als die wahrscheinlichste ansprechen.

Das in Benzol schwer lösliche

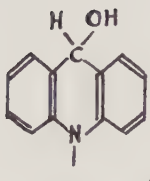
N e b e n p r o d u k t zeigt in seinem Verhalten eine weitgehende Analogie mit dem Benzoyl-dioxy-und Oxy-äthoxy-acridan. Durch Erhitzen mit Eisessig oder durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird es, wenn auch nicht gerade glatt, in N - O x y - a c r i d o n und D i o x y - a c r i d a n gespalten; beim Erhitzen mit Salzsäure (20%ig) erhält man neben N - O x y - a c r i d o n 4 - O x y - a c r i d i n. Aus dem analogen Verhalten möchte ich auf eine analoge Entstehung und eine analoge Konstitution schließen. In beiden Fällen entsteht als Spaltungskomponente Dioxy-acridan; als zweite Komponente beim Benzoyldioxyacridan Benzoesäure, bei dem in Benzol unlöslichen Nebenprodukt N-Oxy-acridon. Dem Spaltprodukt Benzoesäure entspricht die bei der Darstellung angewandte B e n z o p e r s ä u r e . Dem Spaltprodukt N-Oxy-acridon muß dann ein P e r o x y d (P e r s ä u r e) (XV oder XVa) entsprechen, das zu N-Oxy-acridon in dem selben Verhältnis steht, wie die Benzopersäure zu der Benzoesäure.

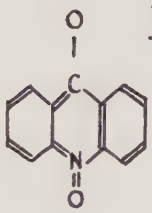


XV.

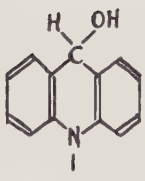


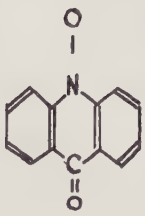
XVa.





XVI.





XVIa

Das in Benzol schwer lösliche Nebenprodukt wäre demnach zu formulieren als ein Dioxyacridan, in dem das Wasserstoffatom der 10-Hydroxylgruppe durch den N-Oxyacridon-Rest ersetzt ist (XVI oder XVI a), und müßte entstanden sein durch Anlagerung der Persäure (XV oder XVa) an Acridin.

Damit steht nun allerdings die von Lehmstedt und Klee[11] ermittelte Zusammensetzung $C_{13}H_9O_2N$ (statt $C_{26}H_{16}O_3N_2$) in Widerspruch.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß Lehmstedt

und Klee in Ermangelung eines geeigneten Kristallisationsmittels sich damit begnügten, ihre Analysensubstanz durch Ausziehen mit warmer Natronlauge, Anreiben mit Pyridin und Decken mit Pyridin und Benzol zu reinigen, und daß der Kohlenstoffwert der einen Analyse, die Lehmstedt und Klee angeben, um 0,45% zu hoch liegt. Ich habe gefunden, daß sich die Verbindung unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln leidlich aus Dioxan umkristallisieren läßt, wobei sich der Zersetzungspunkt bis auf 193° (Lehmstedt und Klee: 178°) erhöht. Die zahlreichen Verbrennungen (9), die ich teils mit der aus Dioxan umkristallisierten, teils mit der nach Lehmstedt und Klee gereinigten Substanz ausführen ließ, ergaben durchweg wesentlich höhere Kohlenstoffwerte als die Lehmstedt-Klee'sche Formel fordert. Der Mittelwert aller Bestimmungen stimmt innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit der Formel $C_{20}H_{18}O_3N_2$ überein, wenn auch einige der Einzelbestimmungen nach oben wie nach unten bedenkliche Abweichungen zeigen.

Aus diesen meinen Ergebnissen muß die

Folgerung gezogen werden, daß bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin die Oxydation nicht bei der Bildung von Acridin-N-oxyd stehen bleibt.

Eine Versuchsreihe, bei der Acridin-N-oxyd in Benzol mit verschiedenen Mengen Benzopersäure behandelt wurde, hat dies bestätigt.

Es wurden als Einwirkungsprodukte erhalten: N - O x y - a c r i d o n u n d A c r i d o n; dagegen gelang es nicht, des erwarteten Peroxyd's habhaft zu werden[15]. Da die Menge des Acridons, das ja nicht als Oxydationsprodukt des Acridin-N-oxydes angesprochen werden kann, um so größer war, je mehr Benzopersäure angewandt wurde, ist zu vermuten, daß das Acridon durch Zerfall primär entstandener Persäure gebildet worden ist. Versuche, das Peroxyd durch nachträgliche Zugabe von Acridin zu der Reaktionsmischung abzufangen, waren erfolglos.

Auf jeden Fall zeigen meine Versuche, daß das in Benzol schwer lösliche Nebenprodukt nicht die Zusammensetzung und Konstitution haben

15) Ein anderes zu N-Oxy-acridon in Beziehung stehendes Peroxyd, des Bis- (N-oxo-acridyl) -9, 9'-peroxyd beschreibt Lehmstedt (B 68, 1463 (1935).

kann, die Lehmstedt und Klee[11] ihm zusprechen.

Beschreibung der Versuche.

2 - Nitro - 10 - oxy - acridon (V)

Die Darstellung wurde im wesentlichen nach den Angaben von Drechsler[7] vorgenommen: In eine Lösung von 1,5 g Acridin-N-oxyd in 90 cm^3 siedendem Alkohol leitete ich nitrose Gase ein. Dabei schied sich das Nitrierungsprodukt schon in der Hitze in bräunlichen Kriställchen ab. Nach Beginn der Kristallisation wurde noch weiter 10-15 Minuten Gas eingeleitet und nach dem Erkalten abgesaugt.
Ausbeute: 1,4 g.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. In Natronlauge löst sie sich spielend mit tief roter Farbe, schwieriger in Ammoniakflüssigkeit. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäure in gelatinösem Zustand abgeschieden.

Pyridin (7 cm^3 für 1 g Substanz) löst in der Wärme ebenfalls sehr leicht mit roter Farbe. Beim Erkalten kristallisiert das r o t e "Pyridinsalz" aus, das mit wenig Alkohol gewaschen wird. Es zerfällt leicht in seine Komponenten. Dieser Zerfall ist vollständig in der mit Wasser beschickten Trockenpistole, wobei die Farbe von Rot nach Gelbbraun umschlägt. Aber auch schon beim Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator oder intensivem Waschen mit Alkohol macht sich ein Pyridinverlust bemerkbar.

0,6326 g Substanz (im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator über Nacht getrocknet) nahmen bei 6-stündigem Trocknen in der Trockenpistole (100°) um 0,1333 g an Gewicht ab. Trockenrückstand: gelbbraun.

$C_{13}H_8O_4N_2 \cdot C_5H_5N$ Ber. C_5H_5N 23,59 %
Gef. " 21,07 %

Drechsler[7] und Beck[8] geben als Schmelzpunkt 365° an. Erhitzt man die über das "Pyridinsalz" gereinigte Substanz im Schmelzröhrchen, so verpufft sie bei ungefähr 250°.

31,81 mg in der Trockenpistole bei 100° getrocknete Subst.: 70,86 mg CO_2, 8,05 mg H_2O. -

0,1086 g ebenso getrocknete Subst.:
10,6 cm³ N (20°, 735 mm).

$C_{13}H_8O_4N_2$	Ber.	C 60,92	H 3,15	N 10,94
	Gef.	C 60,75	H 2,83	N 11,00.

2 - Amino - 10 - oxy - acridon (VI).

Eine Lösung von 1g Nitro-N-oxy-acridon in 64 cm³ Natronlauge (2%ig) wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbad unter weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff erhitzt. Es bildet sich dabei ein orangefarbener Niederschlag. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte und darauffolgendes Erhitzen wird so lange wiederholt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die Ausscheidung wird durch Abschleudern von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser auf eine Glasfilternutsche geschlemmt und mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei Lösung eintritt. Es ist nötig, dann sofort abzusaugen, ehe die Kristallisation des s a l z s a u r e n S a l z e s, das glänzende hellgelbe Blättchen

darstellt, einsetzt. Unter teilweise Hydrolyse ist es in Wasser löslich und kann aus der Lösung durch Zugabe von Salzsäure kristallin wieder ausgefällt werden. In der Trockenpistole (80°) zerfällt es unter Aufblähung und Umschlag der Farbe in gelb-grün. Nach der Analyse enthält die bis zur Gewichtskonstanz in der Trockenpistole bei 80° getrocknete Substanz noch ½ Mol Kristallwasser. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt ab etwa 180° allmähliche Verkohlung ein.

25,05 mg Subst: 52,78 mg CO_2, 10,00 mg H_2O . -
31,41 mg Subst: 65,92 mg CO_2, 12,71 mg H_2O . -
6,808 mg Subst: 0,650 cm^3 N (23,1° 708,8 mm).-
4,430 mg Subst: 0,421 cm^3 N (23,4° 708,3 mm).-
0,1580 g Subst: 0,0840 g AgCl .

$C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 1/2\ H_2O$

Ber:	C 57,45	H 4,45	N 10,32	Cl 13,06
Gef:	C 57,48	H 4,47	N 10,27	Cl 13,15
	C 57,24	H 4,53	N 10,20	

Die freie Base erhält man durch Verreiben des salzsauren Salzes mit Natriumazetatlösung in feinen orangefarbenen Nädelchen, die in heißem Wasser nur wenig löslich sind. Von Alkohol,

Benzol und Benzin werden sie kaum aufgenommen. Ein geeignetes Kristallisationsmittel wurde nicht gefunden.

2 - Amino - acridin .

Eine Lösung von 1 g Amino-N-oxy-acridon in 32 cm^3 1/4 n-Natronlauge wurde mit 15 g 2%igem Natriumamalgam geschüttelt. Es trat dabei Farbaufhellung und Bildung einer gelb-bräunlichen Abscheidung ein, die abgesaugt und in 2 n - Salzsäure gelöst wurde. Aus der mit Tierkohle gekochten und filtrierten Lösung schied ich die Base durch Ammoniakflüssigkeit wieder ab und kristallisierte sie aus Alkohol um. Ausbeute: 80 % d.Th. Schmp: 214°.

42,20 mg Subst: 124,15 mg CO_2, 19,42 mg H_2O .-
0,1617 g Subst: 20,6 cm^3N (22°, 735,5 mm) .

$C_{13}H_{10}N_2$ Ber. C 80,37 H 5,19 N 14,43
Gef. C 80,24 H 5,15 N 14,27

Schwer lösliches Q u e c k s i l b e r - c h l o r i d - D o p p e l s a l z erhältlich durch Versetzen der wässerigen salzsauren

Lösung mit Sublimatlösung. Umkristallisiert aus Alkohol: dunkelrote Nadeln vom Schmp: 264°.

Dieselbe Base, 2-Amino-acridin, läßt sich auch unmittelbar aus Nitro-N-oxy-acridon durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten: 2 g Nitrokörper wurden in einer Stöpselflasche in 200 cm^3 Wasser suspendiert und mit 60 g 2%igem Natriumamalgam, welches nach und nach zugegeben wurde, auf der Schüttelmaschine behandelt. Die Aufarbeitung des Versuches und die Reinigung des Reduktionsproduktes erfolgte in derselben Weise, wie oben angegeben ist. Ausbeute: 1,5 g.

Zum Zwecke des Vergleiches habe ich 2-Aminoacridin auf dem Wege über 2-Nitro-acridin nach den Angaben von Anschütz[16] dargestellt. Der Vergleich des so gewonnenen Präparates mit dem vorstehend beschriebenen Reduktionsprodukt (Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Quecksilberchloriddoppelsalz, Schmelzpunkt und Mischprobe) sprach eindeutig für Identität.

16) B 17, 437 (1884).

Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin.

Durch eine Reihe von Versuchen habe ich festgestellt, daß sich bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Acridin in Benzol überwiegend Acridin-N-oxyd (Addition der Benzopersäure an das Acridinstickstoffatom) bildet, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 40° vorgenommen wird. Bei tiefer Temperatur (6°) dagegen erfolgt die Addition der Benzopersäure an Acridin hauptsächlich in 9,10-Stellung.

Da Acridin-N-oxyd durch einen Überschuß an Benzopersäure weiter oxydiert wird (Seite 44), so ist es, sofern man es auf die Darstellung des Acridin-N-oxydes oder des Benzoylderivates des Di-oxy-acridans abgesehen hat, gewiesen, auf ein Mol Acridin nicht mehr als 1 - 1,3 Grammatom activen Sauerstoff anzuwenden. Bei geringeren oder größeren Mengen activen Sauerstoffes gehen die Ausbeuten an Acridin-N-oxyd bezw. an Benzoylverbindung des Dioxyacridans zurück.

Ich gebe hier die Resultate zweier bei verschiedener Temperatur vorgenommener Versuche wieder, die deutlich den Einfluß der Temperatur zeigen. In beiden Fällen wurde eine Acridinlösung in Benzol im Verhältnis 1 : 10 angewandt und eine Benzopersäurelösung[17], die zirka 6 g activen Sauerstoff in 500 cm^3 Benzollösung enthielt. Die Benzopersäurelösung ließ ich in die Acridinlösung unter Turbinieren eintropfen.

1. Versuch: Angewandt 10 g Acridin, 0,89 g activen Sauerstoff (Verhältnis 1:1)
Z i m m e r t e m p e r a t u r . Ausbeute:

Acridin-N-oxyd:	6,1 g =	56 % d.Th.
Benzoylverb.:	1,7 g =	9,6 % d.Th.
Schwer lösl.Nebenprod.:	1,5 g =	13,2 % d.Th.

2. Versuch: Angewandt 55 g Acridin 6,2 g activen Sauerstoff (Verhältnis 1: 1,3)
T e m p e r a t u r d e r L ö s u n g 6°
(Kühlung mit Eiswasser) Ausbeute:

Acridin-N-oxyd:	10 g =	16,7 % d.Th.
Benzoylverb.:	34 g =	34,9 % d.Th.
Schwer lösl.Nebenprod.:	11 g =	17,6 % d.Th.

17) Brooks Am.Soc. 55, 4309 (1933)

9, 10 - Dioxy - acridan (VIII), 10 - Benzoylverbindung (XI) und 10 - Äthyläther (XII).

Die Isolierung und Reinigung der Benzoylverbindung des Dioxyacridans erfolgte nach den Angaben Brösamles[9]. Schmp: 131-32° (Brösamle gibt als Schmelzpunkt 129-30° an).

Einwirkung von alkoholischem Natron: Eine Lösung von 6,2 g Benzoylderivat in 20 cm^3 Alkohol (96%ig) wurde bei Zimmertemperatur mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 cm^3 Alkohol (96%ig) versetzt. Die Mischung wurde tief rot und erstarrte zu einem Kristallbrei. Nach dem Stehen über Nacht gab ich 80 cm^3 Wasser dazu und saugte die dabei nicht in Lösung gegangenen farblosen Nadeln (Äthyläther) von der roten Lösung (Filtrat 1) ab: 1,22 g = 25 % d.Th.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, mäßig in heißem Petroläther (75-95°). Leichter löst sie sich in der

Hitze in Alkohol; sehr leicht wird sie von heißem Benzol aufgenommen, das zum Umkristallisieren benutzt wurde. Farblose Nadelbüschel vom Schmp: 142-43°.

4,555 mg Subst. 12,485 mg CO_2, 2,620 mg H_2O.-
5,344 mg Subst. 0,275 cm^3 N (20°, 732 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81
Gef. C 74,75 H 6,44 N 5,77

In das rote Filtrat 1 wurde bis zum Verschwinden der roten Farbe Kohlendioxyd eingeleitet; dabei schied sich das D i o x y - a c r i d a n als dunkles Öl ab. Es wurde in Äther aufgenommen (Wässerige Schicht 2 s.u.). Der nach dem Abdestillieren hinterbleibende Rückstand betrug 2,82 g = 67 % d.Th. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (75-95°) 131-32° : 9, 1 0 - D i o x y - a c r i d a n . Mischprobe mit einem Präparat der Brösamle'schen Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N$ ergab Identität.

Aus der wässerigen Schicht 2 konnten durch Ansäuern mit Mineralsäure und Ausäthern 1,84 g Benzoesäure = 77 % d.Th. isoliert werden.

Überführung von 9, 10 - Dioxy - acridan und seiner Derivate in 4 - Oxy - acridin (XIV).

1. Erhitzt man den Ä t h y l ä t h e r mit einer hinreichenden Menge 10%iger Salzsäure (auf 1 g Substanz 100 cm^3 Salzsäure), so geht er allmählich in Lösung. Es wurde zunächst 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf eine halbe Stunde auf freier Flamme unter Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von wässeriger Pikrinsäure zu der entstandenen roten Lösung schied sich ein r o t e s P i k r a t ab, das aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmp. 214° (Zersetzung) kristallisierte und beim Erwärmen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit eine B a s e lieferte, die beim Umlösen aus Petroläther (75-95°) gelbe Blättchen vom Schmp. 119-20° ergab:
4 - O x y - a c r i d i n .

30,00 mg Subst. 87,87 mg CO_2, 12,28 mg H_2O. -
40,57 mg Subst. 118,70 mg CO_2, 16,74 mg H_2O. -
5,982 mg Subst. 0,390 cm^3N (21,5°, 731 mm) .

$C_{13}H_9ON$ Ber. C 79,97 H 4,65 N 7,18
Gef. C 79,88 H 4,58 N 7,27
C 79,80 H 4,62

Zum Vergleich stellte ich 4-Oxy-acridin auf dem Wege über das 4-Methoxy-acridin nach den Angaben von J e n s e n und R e t h - w i s c h[18] dar. Der Vergleich der Base und des Pikrates und die Mischproben ergaben einwandfreie Identität.

Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß 4 - M e t h o x y - a c r i d i n aus 75%igem Alkohol mit 2 Mol K r i s t a l l w a s - s e r kristallisiert. Die aus dem verdünnten Alkohol erhaltenen Kristalle sintern schon ab 80° und schmelzen bei zirka 103° [19], während sie nach dem Verwittern im evakuierten Schwefelsäure-exsiccator oder nach dem Trocknen in der Trockenpistole (Benzol) den von Jensen und Rethwisch angegebenen Schmelzpunkt 130-31° aufweisen.

0,4996 g Subst. nahmen beim Trocknen (Trockenpistole) um 0,0735 g an Gewicht ab.

$C_{14}H_{11}ON \cdot 2\,H_2O$ Ber. H_2O 14,70 %
Gef. " 14,72 %

Erwärmt man den Äthyläther mit E i s - e s s i g, so erfolgt nur E n t a l k y l i e - r u n g, nicht aber Umwandlung des 9,10-Dioxy-acridans in 4-Oxy-acridin: 0,3 g Äther mit 1 cm^3 Eisessig, auf dem Wasserbade erhitzt, ergaben eine rotgelbe Lösung, in der sich beim

18) Am. Soc. 5o, 1144 (1928)
19) Der Schmp. ist stark von der Art des Erhitzens abhängig.

Erkalten eine Kristallisation von 9,10-Dioxyacridan einstellte. Um dessen völlige Abscheidung zu bewirken, wurden 12 cm^3 Wasser dazu gegeben und dann filtriert: 0,25 g = 95 % d.Th. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (75-95°) 131-32°.

2. 0,5 g 9, 10 - D i o x y - a c r i d a n wurden mit 50 cm^3 2 n-Salzsäure eine Stunde lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten und erkalteten roten Lösung schied wässerige Pikrinsäure das P i k r a t d e s 4 - O x y - a c r i d i n s in einer Ausbeute von 95 % d.Th. ab.

3. In analoger Weise wurde auch aus der B e n z o y l v e r b i n d u n g d e s 9, 1 0 - D i o x y - a c r i d a n s durch Erhitzen mit 2n-Salzsäure neben Benzoesäure 4 - O x y - a c r i d i n in einer Ausbeute von 88 % d.Th. erhalten.

Noch einfacher erzielt man die gleiche Wirkung durch Einleiten von g a s f ö r m i g e r S a l z s ä u r e in eine B e n z o l l ö s u n g der Benzoylverbindung (0,5 g Benzoylverbindung in 15 cm^3 Benzol). Die Benzollösung

färbt sich unter dem Einfluß der gasförmigen Salzsäure intensiv rot; es bildet sich alsbald ein roter, in Wasser löslicher Niederschlag (Chlorhydrat des 4-Oxy-acridins), während die Lösung sich wieder entfärbt. Ausbeute: 0,26 g 4 Oxy-acridin (durch Ausfällen der wässerigen Chlorhydratlösung mit Ammoniakflüssigkeit) = 84 % d.Th.

Bei der Behandlung der Benzoylverbindung mit E i s e s s i g erfolgt analog wie beim Äthyläther nur die Abspaltung der Benzoylgruppe: 0,6 g Benzoylverbindung werden mit 3 cm^3 Eisessig 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird darauf mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht, wobei sich fast alles löst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Sättigen mit Kohlendioxyd Dioxyacridan aus: 0,29 g = 70 % d.Th. (aus Petroläther umkristallisiert).

Aus dem Filtrat von der Kohlensäurefällung erhielt ich nach Ansäuern durch Ausschütteln mit Äther die Benzoesäure: 0,21 g = 91 % d.Th.

E i n w i r k u n g v o n k o n z e n t r i e r t e r S c h w e f e l s ä u r e a u f 9. 1 0 - D i o x y - a c r i d a n :

Bei Zimmertemperatur löst konzentrierte Schwefelsäure (2 cm^3) 9,10-Dioxy-acridan (1 g) ohne Veränderung auf. Nach 2-3 stündigem Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbad aber erhält man beim Eingießen in 25 cm^3 Eiswasser einen in wässerigen Alkalien und Ammoniakflüssigkeit mit roter Farbe leicht löslichen rotbraunen Niederschlag, der bei etwa 250° schmilzt. Die qualitative Probe auf S c h w e f e l fiel positiv aus. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz kaum löslich. Beim Übersättigen der heißen ammonialkalischen Lösung mit Essigsäure kristallisiert ein gelb-braunes A m m o n s a l z aus, das sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, ab etwa 260° zersetzt. Dasselbe Ammonsalz erhält man durch Auflösen der Säure in heißer Ammonacetatlösung. Zu dem N a t r i u m s a l z gelangt man durch Sättigen der natronalkalischen Lösung mit Kohlensäure: Gelber Niederschlag, der sich etwa ab 310° zersetzt, wobei etwas 4 - O x y - a c r i d i n abdestilliert. Auch das B a r i u m - und das S i l b e r s a l z, erhältlich durch Versetzen der Ammonsalzlösung mit Barium- bezw. Silbernitratlösung, sind schwer löslich. Eine Analyse des Ammonsalzes gab keine befriedigenden Werte.

2' - Äthoxy - 2 - formyl - diphenylamin
(o, o' - Phenetididbenzaldehyd) (XIa)

Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift, die Jensen und Rethwisch[18] für die entsprechende Methoxy-verbindung gegeben haben: 10,5 g o-Bromphenetol, 5,5 g Aminobenzaldehyd, 10 g entwässertes Natriumkarbonat, 0,2 g Naturkupfer C und 60 g Nitrobenzol wurden im Ölbad unter Rückfluß auf 220° erhitzt. Nach Abblasen des Nitrobenzols und des überschüssigen Bromphenetols mit Wasserdampf ätherte ich den Rückstand aus und schüttelte die ätherische Lösung gründlich mit verdünnter Salzsäure durch. Dies hat sich als nötig erwiesen, weil neben dem gewünschten o,o'-Phenetidid-benzaldehyd auch etwas 4 - Äthoxy - acridin entsteht, das der ätherischen Lösung durch Waschen mit Salzsäure entzogen wird[20]. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dunkles Öl, das sich unzersetzt im Vakuum der

20) Unter Umständen scheidet sich hierbei das schwerlösliche Chlorhydrat des 4-Äthoxy-acridins zum Teil aus.

Wasserstrahlpumpe destillieren läßt. Das hellgelbe Destillat kristallisiert nach längerem Stehen in starker Kälte in hellgelben Nadelbüschelchen, die nach dem Ausfrieren aus konzentrierter alkoholischer Lösung (Eis-Kochsalzmischung) zwischen 34 und 35° schmelzen.

47,05 mg Subst. 128,90 mg CO_2, 25,44 mg H_2O .-
24,62 mg Subst. 67,50 mg CO_2, 13,30 mg H_2O .-
3,176 mg Subst. 0,162 cm^3N (23° 722 mm) .

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81
Gef. C 74,72 H 6,05 N 5,59
C 74,77 H 6,04

P h e n y l h y d r a z o n erhalten aus 1,1 g o,o'-Phenetidid-benzaldehyd und 0,5 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Farblose Kristalle, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Zum Umkristallisieren diente Benzol. Schmp. 172-73°.

3,527 mg Subst. 9,829 mg CO_2, 2,015 mg H_2O. -
6,906 mg Subst. 0,784 cm^3N (20° 748 mm) .

$C_{21}H_{21}ON_3$ Ber. C 76,09 H 6,39 N 12,69
Gef. C 76,00 H 6,39 N 13,01

In dem salzsauren Waschwasser von der Darstellung des o,o'-Phenetidid-benzaldehyd erzeugte wässerige Pikrinsäure einen gelb-braunen

Niederschlag, der sich gut aus Eisessig umkristallisieren ließ. Braungelbe Nadeln vom Schmp. 257°, die sich als das P i k r a t d e s 4 - Ä t h o x y - a c r i d i n s erwiesen.

25,80 mg Subst. 52,60 mg CO_2, 8,15 mg H_2O .-

$C_{21}H_{16}O_8N_4$ Ber. C 55,73 H 3,57

Gef. C 55,60 H 3,53

Das 4 - Ä t h o x y - a c r i d i n selbst erhielt ich aus dem Pikrat, durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit und Ausäthern. Es blieb beim Abdunsten des Äthers kristallin zurück und schmolz nach dem Umkristallisieren aus einer Petroläther - Benzolmischung (3:1) bei 101° (braungelbe durchsichtige Nadeln).

In Benzol schwerlösliches Nebenprodukt aus Acridin und Benzopersäure (XVI oder XVIa).

Die Substanz, die sich in braunen, warzenförmigen Kristallen aus der Benzollösung an der Glaswand absetzt, wurde zunächst nach den Angaben von Lehmstedt und Klee[11] durch Ausziehen mit mäßig warmer Natronlauge von geringen Mengen beigemischten N-Oxy-acridons befreit. Das Umlösen aus D i o x a n gelang gut nur bei Verarbeitung kleiner Mengen und Einhaltung

folgenden Verfahrens: In 100 cm^3 siedendes Dioxan trägt man 0,5 g vorgereinigte Substanz ein, hält 1 - 2 Minuten lang im Sieden, filtriert von dem Ungelösten durch ein Faltenfilter in einen Kolben von 100 bis höchstens 150 cm^3 Fassungsvermögen ein, stellt gut verschlossen ins Dunkle und impft nach dem Erkalten an. Die mikrokristalline Ausscheidung, die man erhält, besteht, wie unter dem Mikroskop erkenntlich ist, ebenso wie die Hauptmenge des Rohproduktes aus gelb-braunen nadelförmigen Prismen.

Beim Eintauchen des mit der aus Dioxan umgelösten Substanz beschickten Schmelzröhrchens in ein 175° heißes Bad (Lehmstedt und Klee[11]) tritt bei Steigerung der Temperatur keine plötzliche Zersetzung ein. Diese erfolgt vielmehr nur dann, wenn das Bad auf 190° vorgeheizt ist, und zwar bei 194°.

Bei den Vorversuchen für das Umkristallisieren aus Dioxan wurden e i n m a l bei der Verarbeitung größerer Mengen aus einer stark dunkel gefärbten Dioxanlösung, die nicht angeimpft worden war, bei längerem Stehen (über die Sommerferien) schöne große gelbbraune Kristalle erhalten, die ausgelesen wurden. Sie wiesen denselben Zersetzungspunkt auf, wie das später nach dem eben beschriebenen Umlösungsverfahren erhaltene mikrokristalline Produkt. Bei längerem

Aufbewahren zerfielen sie in ein feines Pulver. Alle Versuche, ein zweites Mal diese großen Kristalle zu erhalten, waren vergeblich.

Ich gebe hier die Ergebnisse sämtlicher Verbrennungen an, die mit der Substanz ausgeführt worden sind. Die Halbmikroverbrennungen sind im Tübinger Laboratorium, die Mikrobestimmungen in zwei auswärtigen Laboratorien ausgeführt worden.

Subst. nur nach Lehmstedt und Klee gereinigt:

1) 26,39 mg Subst. 73,90 mg CO_2, 11,35 mg H_2O

Große Kristalle aus Dioxan:

2) 23,79 mg Subst. 67,25 mg CO_2, 9,58 mg H_2O
3) 29,80 mg Subst. 83,92 mg CO_2, 11,39 mg H_2O
4) 33,11 mg Subst. 93,28 mg CO_2, 14,00 mg H_2O

Mikrokristalline Pulver aus Dioxan:

5) 27,10 mg Subst. 77,05 mg CO_2, 11,85 mg H_2O
6) 26,10 mg Subst. 73,69 mg CO_2, 10,52 mg H_2O
7) 3,702 mg Subst. 10,335 mg CO_2, 1,417 mg H_2O
8) 4,016 mg Subst. 11,190 mg CO_2, 1,530 mg H_2O
9) Das gleiche Präparat wie bei 7 und 8 einen Monat später in der Trockenpistole (80°) getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand:

4,528 mg Subst. 12,480 mg CO_2, 1,880 mg H_2O

10) 31,60 mg Subst. 1,97 cm^3N (21° 738 mm)

Gef.	1)	C 76,37	H 4,81	
	2)	77,10	4,51	
	3)	76,80	4,28	
	4)	76,84	4,73	
	5)	77,54	4,89	
	6)	77,00	4,51	
	7)	76,14	4,28	
	8)	75,99	4,26	
	9)	75,17	4,64	
	10)			N 7,03
Im Mittel		C 76,54	H 4,54	N 7,03
$C_{26}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 76,82	H 4,47	N 6,90
$C_{13}H_9O_2N$	Ber.	C 73,89	H 4,30	N 6,64

Einwirkung von Salzsäure: 1 g Substanz wurde in 25 cm^3 20%iger Salzsäure durch 10 Minuten langes Erhitzen unter Rückfluß zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelroten Lösung 0,48 g = 85 % d.Th. N-Oxy-acridon ab, das durch Überführung in seinen Methyläther identifiziert wurde. Aus dem Filtrat fällte wässerige Pikrinsäure das Pikrat des 4-Oxy-acridins aus, das beim Zerlegen 0,43 g = 80 % d.Th. 4-Oxy-acridin ergab.

Zerlegung mit Eisessig[21]: 8,5 g Substanz wurden mit 150 cm^3 Eisessig solange zum Sieden erhitzt, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten war. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten 3,0 g = 66 % d. Th. N - O x y - a c r i d o n aus. Das Filtrat davon wurde im Vakuum stark eingeengt und der Rest mit Äther versetzt. Den Rückstand der ätherischen Lösung, die von ausgeschiedenem Harz abfiltriert und mit Wasser und Bikarbonat gewaschen worden war, zog ich mit warmem Petroläther (75-95°) aus und erhielt aus dem Petrolätherauszug 1,8 g = 40 % d.Th. 9, 1 0 - D i - o x y a c r i d a n.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure[22]: 1 g Substanz wurden in 5 cm^3 konzentrierter, eisgekühlter Schwefelsäure unter Rühren vorsichtig eingetragen. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde in Eiswasser eingegossen: 1,1 g gelb-braune Ausscheidung, die beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade mit roter Farbe fast voll-

21) Brösamle, Diss.Tübingen S.13
Lehmstedt und Klee B 69, 1515 (1936)
22) Lehmstedt und Klee B 69, 1516 (1936)

ständig in Lösung ging. Die aus der filtrierten, alkalischen Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschiedene Substanz wurde gut getrocknet und mehrmals mit heißem Petroläther (75-95°) ausgezogen. Aus den vereinigten Auszügen erhielt ich beim Abdunsten 0,24 g = 66 % d.Th. 9, 1 0 - D i o x y - a c r i d a n . Der in Petroläther unlösliche Rest wurde in 1 n - Natronlauge gelöst und mit Kochsalz ausgesalzen. Es ergaben sich die charakteristischen roten Nadeln des Natriumsalzes des N - O x y - a c r i d o n s[23]. Beim Zerlegen erhielt ich 0,43 g = 83 % d.Th. N-Oxy-acridon.

Einwirkung von Pyridin[18]: 1 g Substanz wurde in 6 cm^3 Pyridin durch 1/2stündiges Erhitzen unter Rückfluß in Lösung gebracht. Aus der fast schwarzen Pyridinlösung schieden sich über Nacht 0,43 g A c r i d o n ab. Aus der Mutterlauge war n i c h t s Definierbares zu isolieren.

---

23) Die Trennung von Dioxy-acridan und N-Oxy-acridon kann auch durch Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd durchgeführt werden, wobei nur Dioxy-acridan zur Abscheidung gelangt.

Oxydation von Acridin - N - oxyd mit Benzopersäure.

Ich gebe nachstehend die Ergebnisse von zwei Versuchen wieder, die die Abhängigkeit der gebildeten Acridonmengen von der Menge des angewandten activen Sauerstoffs deutlich machen sollen. Oxydiert wurden je 5 g Acridin-N-oxyd in 200 cm^3 Benzol. In beiden Fällen wurde unter Kühlung mit Eiswasser turbiniert. Aus der zunächst sich einstellenden Kristallisation wurde mit warmer Natronlauge N-Oxy-acridon herausgelöst; das in warmer Natronlauge Unlösliche wurde mit Salzsäure in der Wärme zwecks Entfernung unveränderten Acridin-N-oxyds behandelt und der in Natronlauge und Salzsäure unlösliche Rest als Acridon identifiziert. Bei allen diesen Versuchen entstand in keinem Fall das schwerlösliche Nebenprodukt. Die verbleibende Benzollösung wurde dann stark eingeengt und die sich ergebende zweite Kristallisation in der gleichen Weise in N-Oxy-acridon, Acridin-N-oxyd und Acridon zerlegt.

Versuch 1 :

Angewandt 0,4 g activer Sauerstoff in 44 cm^3 Benzol (Verhältnis Acridin-N-oxyd: activer Sauerstoff = 1 : 1).

	Gesamt-Kristallisation	davon N-Oxyacridon	Acridin-N-oxyd	Acridon (unrein)
1.Kristallisation:	3,25 g	2,5 g	0,4 g	unwesentliche Menge
2. " :	1,35 g	0,5 g	0,5 g	0,1 g
zusammen	4,60 g	3,0 g	0,9 g	0,1 g

Versuch 2 :

Angewandt 0,8 g activer Sauerstoff in 88 cm^3 Benzol (Verhältnis Acridin-N-oxyd: activer Sauerstoff = 1 : 2).

	Gesamt-Kristallisation	davon N-Oxyacridon	Acridin-N-oxyd	Acridon (unrein)
1.Kristallisation:	3,55 g	2,2 g	-	1,2 g
2. " :	Bestand ausschließlich aus Benzoesäure.			

L e b e n s l a u f .

Als Sohn des Fabrikanten Dr.phil. Eduard Dralle und seiner Ehefrau Wilhelmine geb.Rödel wurde ich, E d u a r d D r a l l e, am 11. Februar 1913 in Altona geboren. Ich besuchte zunächst die Elementarschule und dann die Oberrealschule zu Ottensen, an der ich im Frühjahr 1933 die Reifeprüfung ablegte. Seit Sommersemester 1933 widmete ich mich in Tübingen dem Studium der Chemie. Im Wintersemester 1934 bestand ich hier die erste und im Wintersemester 1935 die zweite Verbandsprüfung. Seither arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. K l i e g l an meiner Dissertation.